



ESPAÑA

10	ES	11	448091	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			20 MAYO 1975		

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
	1	NUMERO			
		580.103	22 de mayo de 1.975		EE.UU. de A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	81	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B29D, B32B		

84	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA DESLAMINACION DE UN LAMINADO DE PELICULAS ESTIRADO.

71	SOLICITANTE (S)
	W.R.GRACE & CO

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	114 Avenue of the Americas, New York, New York 10036, EE.UU. de A.

72	INVENTOR (ES)
	WILLIAM PHILIP KREMKAU

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO

Esta invención se relaciona con un método para mejorar la resistencia a la deslaminación de un laminado de películas poliméricas.

5 Los laminados de películas poliméricas, que incluyen normalmente una capa impermeable al gas, son muy útiles para fines de envasado incluyendo el envasado termo-contráctil. Un laminado de tales, particularmente útil, descrito en la patente USA Nº 3.741.253, posee una capa de película sustrato de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que
10 está reticulado, por irradiación con electrones del sustrato, para darle suficiente resistencia para soportar el posterior estirado del laminado para hacerlo termo-contráctil, seguido por una capa intermedia, impermeable al gas o de "barrera", de un polímero de cloruro de vinilideno,
15 seguido por otra capa de un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Este laminado de tres capas se estira para darle la deformación molecular necesaria para utilizarse como material de envasado termo-contráctil.

La patente USA Nº 3.821.182 describe la irradiación
20 con electrones de un laminado de polietileno/polímero de cloruro de vinilideno/polietileno, mediante paso del mismo, varias veces, a través del haz de electrones de modo que todas las capas reciban aproximadamente una exposición equivalente a la radiación, tras lo cual se estira el laminado.

25 En la técnica anterior ha constituido un problema el producir laminados estirados de películas, en particular aquellos que poseen una capa de un polímero de alfa-olefina y una capa de un polímero de cloruro de vinilideno, ya que la estabilidad dimensional de los laminados y sus resistencia a
30 la deslaminación no son tan buenas como cabría desear, espe-

cialmente cuando artículos envasados en la película laminada se calientan a temperatura elevada y/o se somete a un abuso severo. En consecuencia, un objeto de esta invención es proporcionar un material laminado que tiene una elevada resistencia al abuso y una alta estabilidad dimensional.

Se ha encontrado que se puede impartir una elevada resistencia a los malos tratos y estabilidad dimensional a un laminado de película polimérica, si todo el laminado se irradia después de haberse estirado la película, independientemente de que la capa de película sustrato pueda haber sido ya irradiada o de otro modo reticulada antes del estirado.

La presente invención incluye un método para mejorar la resistencia a la deslaminación de un laminado de película, estirado, normalmente termo-contráctil, que comprende irradiar, normalmente a una dosis de 2 a 10 MR, un laminado estirado de película que posee (1) una capa de película sustrato que comprende un polímero de una alfa-monocolefina que ha sido reticulado suficientemente para permitir su estirado, (2) una capa de película que comprende un polímero que es reticuable por irradiación y opcionalmente (3) una o más capas de películas reticulables, intermedias a las capas (1) y (2). La irradiación se efectúa de modo que reticule el polímero de la capa (2), el cual comprende en general al menos un polímero de una alfa-monocolefina, que parece ser que esta irradiación afecta a otras capas del mismo modo y, más sorprendentemente, tiene un efecto beneficioso sobre las propiedades del laminado.

La capa de película sustrato es de un polímero reticulado, con preferencia un polímero de alfa-monocolefina.

Esta reticulación se efectúa mejor por irradiación de la

película sustrato antes de laminar a la misma cualquier otra
capa de película. Cuando todo el laminado se irradia, esta
capa de película sustrato recibirá una segunda dosis de radia-
ción. Por tanto, el producto final será un laminado poli-
5 mérido que tiene al menos dos capas reticuladas, una de las
cuales está reticulada en mayor grado que la otra, forman-
do dicho producto parte de esta invención. En una versión
particular, el laminado comprende una pluralidad de capas de
polímero de olefina reticulado, estando al menos una de las
10 capas de polímero de olefina reticulada en un mayor grado
que cualquier otra capa de polímero de olefina, y una capa
de polímero de cloruro de vinilideno o capas intermedias de
copolímero de etileno-alcohol vinílico de polímero de olefina
reticulado en distintos grados.

15 El termino x "polímero de cloruro de vinilideno"
tal y como aquí se emplea, incluye normalmente polímeros
orsitalinos, tanto homopolímeros como copolímeros, que con-
tienen cloruro de vinilideno. Como monómeros copolimeriza-
bles pueden usarse cloruro de vinilo (preferido), acriloni-
20 trilo, acetato de vinilo, acetato de etilo o metacrilato de
metilo. Pueden usarse también terpolímeros, por ejemplo un
terpolímero de cloruro de vinilideno, maleato de dimetilo y
cloruro de vinilo. En general, las unidades derivadas de
cloruro de vinilideno constituyen al menos 50% en peso de
25 las unidades del polímero, con preferencia del orden de 60
a 80% en peso.

"Olefina" significa una alfa-monocolefina, en espe-
cial propileno, etileno o buteno-1.

30 "Polímero" significa homopolímeros, copolímeros,
terpolímeros y copolímeros en bloque o de injerto.

"Irradiación" significa la exposición a radiación ionizante que tiene la capacidad de inducir la reticulación molecular. En general, estas formas de radiación serán rayos gamma o X ó partículas beta o electrones. La radiación más común será electrones procedentes de un acelerador de alta energía.

"Rad" es la dosis absorbida de radiación ionizante igual a una energía de 100 ergs por gramo de material irradiado. El término megarad o "MR" significa 1.000.000 rads.

La presente invención proporciona también un método para mejorar las propiedades de laminados de películas, que comprende las etapas de:

(1) Proporcionar un sustrato reticulable, comprendiendo preferiblemente un polímero de alfa-monocolefina;

(2) irradiar el sustrato a una dosis de 2 a 20 MR para reticularlo;

(3) aplicar una capa de material impermeable al gas, preferiblemente reticulable, sobre uno de los lados de dicho sustrato;

(4) aplicar una capa reticulable a dicha capa impermeable, formando con ello un laminado que tiene capas de un sustrato reticulado, material sin irradiar impermeable al gas y material sin irradiar reticulable;

(5) estirar dicho laminado (reduciendo así su espesor de película predeterminado); y

(6) irradiar dicho laminado a un nivel de dosis del orden de 2 a 20, más normalmente 10 MR.

La película (1), que es el sustrato, puede haber sido reticulada químicamente o por radiación ionizante a una dosis preferida de al menos 2,5 MR. La dosis requerida será

5 normalmente del orden de 2 a 20 MR. Dicho sustrato es preferiblemente tubular, pero puede ser plano y los materiales sustrato preferidos son polietileno o un copolímero de etileno-acetato de vinilo, convenientemente teniendo de 2 a 20% en peso de unidades acetato de vinilo. El espesor del sustrato es con preferencia de 12,5 a 125 micras.

10 Según una versión de esta invención, el laminado tiene dos capas, siendo la capa (2) de un material reticulable, impermeable al gas, preferiblemente un polímero de cloruro de vinilideno o un polímero de etileno-alcohol vinílico; los polímeros preferidos son un copolímero de cloruro de vinilideno con cloruro de vinilo y EVAL. Un espesor preferido de dicha capa es de 1,2 a 50 micras.

15 Según otra versión, la capa (2) consiste o incluye un polímero de alfa-monocolefina reticulable, que puede ser polietileno o un copolímero de etileno-acetato de vinilo como capa sustrato (1), en cuyo caso la capa tiene un espesor preferible de 1,2 a 100 micras. El polímero de la capa (2) puede ser una mezcla, especialmente de un copolímero de etileno-propileno y polibuteno-1, o de polipropileno isotácticos y atácticos con polibuteno-1, como más adelante se describe. Para muchas finalidades, se requerirá también una barrera impermeable al gas, pudiendo proporcionar la misma como una o más capas intermedias entre la

20

25 capa de película sustrato (1) y la capa de película (2).

30 Las capas pueden revestirse sobre el sustrato mediante revestimiento por extrusión. Una vez preparado el laminado final, se orienta por estirado al espesor de película deseado y se irradia normalmente a un nivel de dosis del orden de 2 a 20 MR.

Los materiales de polimeros de olefinas se prefieren para las capas sustrato y exterior de la presente invención a causa de su costo, disponibilidad y propiedades mejoradas cuando se reticulan. EVAL y los polimeros de cloruro de vinilideno reticularán también cuando se someten a irradiación. En las poliolefinas, tales como polietileno y materiales poliméricos con una elevada proporción de etileno, se presenta una reticulación sustancial a un nivel de dosis de 2 MR y está presente gel insoluble medible.

Según una versión específicamente preferida, una resina de copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene entre 2 y 4% en peso de unidades derivadas de acetato de vinilo, se alimenta a un extruder convencional y se extruye un tubo que tiene un diametro de 51 a 57 mm. El espesor de la pared del tubo es con preferencia de 460 micras. Este tubo se enfría luego, se aplanar y se irradia a un nivel de dosis de 6 a 7 MR, pero para otras olefinas poliméricas pueden ser más adecuadas otras dosis, normalmente del orden de 2 a 20 MR. Después de la irradiación, el tubo aplanado se infla y se pasa a través de una boquilla de revestimiento convencional la cual se alimenta desde un extruder que es suministrado con resina de polímero de cloruro de vinilideno. Dicho polímero preferido es un copolímero de aproximadamente 70% de unidades derivadas de cloruro de vinilideno y aproximadamente 30% de unidades derivadas de cloruro de vinilo, en peso. Se puede mezclar hasta un 5% en peso de copolímero de etileno-acetato de vinilo con el polímero de cloruro de vinilideno. Esta capa tiene un espesor de preferiblemente 75 micras.

Una vez que el polímero de cloruro de vinilideno

7
ha sido revestido sobre el sustrato irradiado, el tubo inflado se pasa a través de una segunda boquilla de revestimiento por extrusión, alimentada por un extruder, en donde el extruido es una mezcla de polibuteno-1 con un copolímero de etileno-propileno que contiene 0,1 a 10% en peso de unidades derivadas de etileno. El copolímero de etileno-propileno deberá constituir la mayor porción de la mezcla, y el polibuteno-1 la menor porción, sobre una base en peso. Con preferencia, el copolímero de etileno-propileno comprenderá entre 70 y 80% en peso de la mezcla. Este material de revestimiento se aplicará preferiblemente para dar un espesor de 150 micras aproximadamente. Como otro material, puede usarse polipropileno o una mezcla de polipropileno isotáctico y atáctico con polibuteno-1.

15
Después de que el sustrato tubular irradiado ha recibido los revestimientos de polímero de cloruro de vinilideno y polímero de olefina, se estira por la técnica de la burbuja bien conocida, en donde el tubo se infla o re-infla a presión elevada, se cierra en el extremo aguas-abajo por cilindros de apriete y se calienta a una temperatura de 82
20
a 99°C, con lo cual el tubo se estira y expande. El tubo es estirado preferiblemente desde su diámetro extruido de aproximadamente 5 cm a su diámetro final de aproximadamente 15 a 18 cm. El tubo se enfría luego y se aplanan y se somete a irradiación electrónica a una dosis de unos 10 MR. Sin embargo,
25
para otros materiales de polímeros de olefinas, se puede conseguir una reticulación satisfactoria a una dosis tan baja como de 2 MR ya que este valor constituye el nivel de dosis en el cual comienza a presentarse el gel insoluble significativo.

30
El tubo resultante puede soldarse térmicamente a

5 varios intervalos y cortarse entonces para proporcionar bols-
sas, o el material puede cortarse en segmentos y cerrarse uno
de los extremos por una pinza metálica para proporcionar un
saco. Estas bolsas y sacos pueden llenarse con productos ali-
menticios y sellarse o cerrarse el extremo abierto, tras lo
cual el producto alimenticio puede cocinarse en agua o calen-
tarse en agua, por ejemplo a temperaturas de 82 a 96°C. Pa-
ra mejorar la transferencia térmica, los sacos rellenos pue-
den agitarse fuertemente durante el proceso de cocinado o
10 calentamiento. Las bolsas y sacos rellenos según la presente
invención muestran una superior resistencia a la deslaminación
y exhiben una buena estabilidad dimensional bajo condiciones de
malos tratos.

EJEMPLO 1

15 Se prepara un laminado tubular, como el descrito
anteriormente, que tiene los espesores preferidos de capas
indicados, con un sustrato de copolímero de etileno-acetato de
vinilo que tiene aproximadamente 2,5% en peso de unidades
de acetato de vinilo y un revestimiento de polímero de clo-
20 ruro de vinilideno mezclado con un 5% en peso de copolímero de
etileno-acetato de vinilo. El revestimiento exterior con-
siste en un 70% en peso de copolímero de etileno-acetato de
vinilo y un 30% en peso de polibuteno-1. El sustrato se
irradia a un nivel de dosis de 6,3 MR y segmentos de 150 me-
25 tros del tubo laminado de 15 a 18 cm de diametro, se irradian
a dosis de 2,5, 5, 7,5 y 10 MR respectivamente. Asimismo, se
prepara un segmento de 150 m del tubo laminado al cual no se
proporciona la dosis adicional de irradiación. Todo el ma-
terial se coloca entonces en agua a 82°C durante 30 minutos.
30 Se observan los siguientes resultados:

- 5 Sin irradiación: Ampollas de aire entre las capas por todo el material del tubo, mostrando deslaminación.
- 5 Dosis de 2,5 MR: Ampollas de aire a lo largo de las líneas de doblez y distribuidas al azar por todo el material del tubo.
- 10 Dosis de 5 MR: Ampollas a lo largo de la línea de doblez y ampollas observadas por todo el material pero sin ampollas de un diámetro superior a 6-13.mm.
- 10 Dosis de 7,5MR: Se observan ampollas de 6 mm de diámetro a lo largo de la línea de doblez y pequeñas ampollas al azar de menos de 1,6 mm de diámetro.
- 15 Dosis de 10 MR: No se visualizan ampollas en ninguna parte del material del tubo.

20 Las ampollas de aire son los puntos de nucleación para la deslaminación y el nivel de dosis de 10 MR elimina de forma eficaz dichas ampollas. Sin embargo, no ocurre ninguna deslaminación por encima de una dosis de 2,5 MR y el tamaño de las ampollas disminuye a medida que aumenta la dosis.

EJEMPLO 2

25 Se preparan tubos como en el ejemplo 1 y a continuación se aplican pinzas a intervalos de 56 cm, tras lo cual muestras de segmento tubulares de cada nivel de dosis se inflan a presiones internas de 0,14, 0,28 y 0,42 Kg/cm² relativos respectivamente. Los resultados son los siguientes:

Presión de inflado, - Kg/cm ² relativos	Circunferencia del tubo, cm			
	Dosis de irradiación al laminado			
	<u>0 MR</u>	<u>2,5 MR</u>	<u>5 MR</u>	<u>7,5 MR</u>
0,14	31,1	31,1	31,1	31,1
0,28	34,0	31,7	32,1	31,4
0,42	×	36,5	35,2	33,7

× Distorsión completa; el tubo está expuesto muy probablemente a quemarse, por lo que no se tomó la medida.

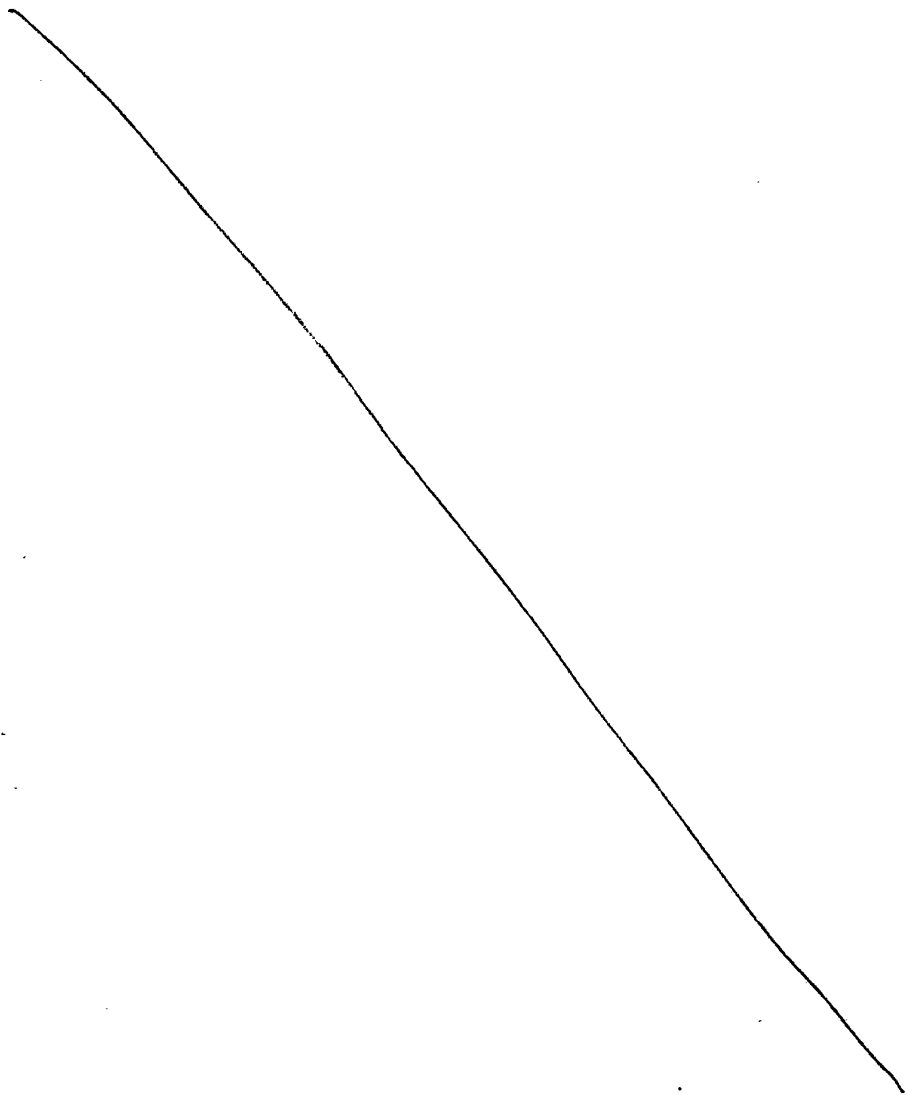
Los datos anteriores indican la mejora en estabilidad dimensional que se consigue al aumentar el nivel de dosis. A los niveles de dosis más bajos, se presenta un estirado y una distorsión de los tubos significativamente mayores.

Si bien en la preparación de laminados que tienen construcciones similares a la versión preferida, se ha encontrado que si el sustrato no se irradia, entonces se encuentra una mayor dificultad en establecer y mantener una burbuja atrapada para la producción continua, ya que las burbujas pueden romperse fácilmente. En adición, se ha encontrado que cuando el laminado se somete a la dosis total final de irradiación antes del estirado, el tubo es demasiado resistente a la expansión para estirarlo con éxito. El método de la invención es aplicable por tanto, en general, a la

producción de laminados en donde el sustrato polimérico debe ser fortalecido por reticulación y en donde se desee un elevado grado de estabilidad dimensional y resistencia a la deslaminación.

5

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

=====

5

1. Procedimiento para mejorar la resistencia a la deslaminación de un laminado de películas estirado, del tipo que posee (1) una capa de película sustrato que comprende un polímero de una alfa-monocolefina que ha sido reticulado suficientemente para permitir su estirado y (2) una capa de película que comprende un polímero que es reticulado por irradiación; caracterizado porque comprende irradiar todo el laminado para reticular el polímero de la capa de película (2).

10

15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se irradia un laminado en el cual el polímero de la capa de película (2) comprende al menos un polímero de una alfa-monocolefina.

20

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se irradia un laminado en el cual el polímero de la capa de película (2) comprende una mezcla de polibuteno-1 con un copolímero de etileno-propileno.

25

4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizado porque se irradia un laminado en el cual la capa de película sustrato comprende un polímero de etileno que ya ha sido reticulado por irradiación.

30

5. Procedimiento según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizado porque se irradia un laminado en el cual la capa de película sustrato comprende un polietileno o un copolímero de etileno-acetato de vinilo, reticulado.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se irradia un laminado que posee también una o más capas de película inter-

medias entre las capas (1) y (2), cada una de las cuales comprende un polímero que es reticulable por irradiación.

5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se irradia un laminado que posee una capa intermedia que comprende un polímero de cloruro de vinilideno normalmente cristalino, que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno o un copolímero de etileno-alcohol vinílico.

10 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se irradia, desde el exterior a una dosis de al menos 2,5 megarads, un laminado tubular estirado de:

- una película sustrato que comprende un polímero de alfa-monocolefina ya reticulado por irradiación a una dosis de 2 a 20 megarads;
- 15 - una capa intermedia que comprende un polímero de cloruro de vinilideno que tiene al menos 50% en peso de unidades derivadas de cloruro de vinilideno; y
- una tercera capa de película que comprende al menos un polímero de alfa-monocolefina.

20 9. Procedimiento para mejorar la resistencia a la deslaminación de un laminado de películas estirado, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 20 MAYO 1975

W.R.GRACE & CO.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmado: L. Goia Fernández